Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001920

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-043973

Filing date: 20 February 2004 (20.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

10. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 2月20日

出 願 番 号 Application Number: 特願2004-043973

[ST. 10/C]:

[JP2004-043973]

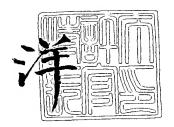
出 願 人
Applicant(s):

出光興産株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 3月18日







特許願 【書類名】 IDS1601A 【整理番号】 平成16年 2月20日 【提出日】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【あて先】 CO8L 75/00 【国際特許分類】 【発明者】 東京都墨田区横網1丁目6番1号 【住所又は居所】 鈴木 慎太郎 【氏名】 【発明者】 山口県周南市新宮町1番1号 【住所又は居所】 福永 裕一 【氏名】 【発明者】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 【住所又は居所】 佐藤 治仁 【氏名】 【特許出願人】 000183657 【識別番号】 出光石油化学株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 100086759 【識別番号】 【弁理士】 渡辺 喜平 【氏名又は名称】 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 013619 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1

0200132

【物件名】

【包括委任状番号】

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

(A) ポリオール100重量部に対し、ポリインシアネートを、NCO/OH当量比が 0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び

(B) 二重結合を少なくとも1個有するオレフィン化合物

を含み、前記オレフィン化合物(B)の配合量が、前記ポリオール100重量部に対し 、5重量部より大きく400重量部より小さいポリウレタン組成物。

【請求項2】

前記オレフィン化合物が、炭素数 $6 \sim 30$ の α ーオレフィンである請求項1に記載のポ リウレタン組成物。

【請求項3】

前記オレフィン化合物が、炭素数 $6\sim18$ の α ーオレフィンである請求項 1 又は 2 に記 載のポリウレタン組成物。

【請求項4】

前記オレフィン化合物が、炭素数6~30の内部オレフィンである請求項1に記載のポ リウレタン組成物。

【請求項5】

前記オレフィン化合物が、炭素数12~60の、炭素数6~30で二重結合を少なくと も1個有するオレフィン化合物の二量体である請求項1に記載のポリウレタン組成物。

【請求項6】

請求項1~5のいずれか一項に記載のポリウレタン組成物を成形してなる成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリウレタン組成物及びその成形品

【技術分野】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

本発明は、ポリウレタン組成物及びその成形品に関する。

【背景技術】

[00002]

ポリウレタン組成物は、使用するポリオール、ポリイソシアネート、可塑剤、その他の 添加剤を適宜組み合わせることで、化学的、物理的性質を多様に調整することができ、接 着剤、塗料、繊維、フォーム、レザー、成形品等、軟質から硬質まで多種多様の用途に使 用されている。ポリウレタン組成物には、フタル酸エステル類が安価な可塑剤として、古 くから用いられている。

ところが、この従来可塑剤として用いられているフタル酸エステル類は、環境ホルモン の疑いが持たれており、化学物質管理促進法(PRTR法)の第一種指定化学物質として 、厳重な管理が求められている。

そこで、このようなフタル酸エステル類に変わる安価で安全な可塑剤の開発が求められ ている。

[0003]

例えば、フタル酸エステル類でない可塑剤として、ポリエステル系可塑剤が開示されて いる (特許文献1参照)。また、ジアセチルモノアシルグリセロールを可塑剤として使用 することが開示されている(特許文献2参照)。さらに、多塩基酸と、エーテル結合を有 するアルコールとをエステル化して得られた化合物を可塑剤として使用することが開示さ れている(特許文献3参照)。しかし、これらの可塑剤のいずれも、配合後の作業性に劣 るという欠点がある。

【特許文献1】特開平2-160890号公報

【特許文献2】特開2002-129007号公報

【特許文献3】特開2002-212534号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0004]

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、環境ホルモンの疑いの無いポリウレタ ン組成物及びその成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0005]

上記の目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、可塑剤として二重結 合を少なくとも1個有するオレフィン化合物を用いると、安全性が高く、しかも従来のフ タル酸エステル系可塑剤(例えば、ジオクチルフタレート(DOP))と同様の可塑効果 を有することを見出し、本発明を完成させた。

[0006]

本発明によれば、以下のポリウレタン組成物等が提供される。

- 1. (A) ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量比 が0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び
 - (B) 二重結合を少なくとも1個有するオレフィン化合物

を含み、前記オレフィン化合物(B)の添加量が、前記ポリオール100重量部に対し 、5重量部より大きく400重量部より小さいポリウレタン組成物。

- 2. 前記オレフィン化合物が、炭素数 $6 \sim 3$ 0 の α オレフィンである 1 に記載のポリウ レタン組成物。
- 3. 前記オレフィン化合物が、炭素数 $6 \sim 18$ の α ーオレフィンである 1 又は 2 に記載の ポリウレタン組成物。
- 4. 前記オレフィン化合物が、炭素数 $6 \sim 3$ 0 の内部オレフィンである 1 に記載のポリウ

レタン組成物。

5. 前記オレフィン化合物が、炭素数12~60の、炭素数6~30で二重結合を少なく とも1個有するオレフィン化合物の二量体である1に記載のポリウレタン組成物。

6. 1~5のいずれかに記載のポリウレタン組成物を成形してなる成形品。

【発明の効果】

[0007]

本発明によれば、環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物及びその成形品が提供 できる。また、本発明の組成物は、配合後の作業性にも優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

[00008]

本発明のポリウレタン組成物は、(A)ポリオール100重量部に対し、ポリイソシア ネートを、NCO/OH当量比が0.5より大きく15より小さくなるように反応させて 得られるウレタン化合物、及び(B)二重結合を少なくとも1個有するオレフィン化合物 を含む。

[0009]

ウレタン化合物(A)は、ヒドロキシ基(OH)を2個以上有するポリオールと、イソ シアネート基(NCO)を2個以上有するポリイソシアネートとの縮合反応により得られ る重合体である。

[0010]

ウレタン化合物(A)は、ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、N CO/OH当量比が、0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られる。 NCO/OH当量比が 0.5以下では、ポリオールとポリイソシアネートの反応性が小さ く、ポリウレタン組成物が得られない。一方、15以上では、二重結合を少なくとも1個 有するオレフィン化合物(B)との相溶性が悪くなる。

本発明では、組成物を硬化させてポリウレタン硬化物とする場合は、ウレタン化合物(A) として、ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量 比が、好ましくは0.5より大きく2.0以下、より好ましくは $0.9\sim1.2$ となるよ うに反応させたものを用いる。

一方、組成物を硬化させずウレタンプレポリマーとする場合は、ウレタン化合物(A) として、ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量比が 、好ましくは2.0以上15未満、より好ましくは2.0~10、さらに好ましくは2. 0~8.0となるように反応させたものを用いる。

このように、ウレタン化合物(A)は、ポリイソシアネートの活性な(ヒドロキシ基と 反応できる) イソシアネート基の量を目的に応じてコントロールして製造する。

ポリオールとポリウレタンは、窒素又はドライエアー気流中で70~100℃で数時間 反応させることが好ましい。

ウレタンプレポリマーを硬化して、ポリウレタン硬化物にしてもよい。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

ポリオールとしては、ヒドロキシ基を2個以上有する活性水素含有化合物であれば特に 限定されるものではない。一般には、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオー ルが好ましく用いられる。

[0012]

より具体的には、例えば、ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プ ロピレングリコール、ブチレングリコール等のジオール類、グリセリン、トリメチロール プロパン等のトリオール類、アンモニア、エチレンジアミン等のアミン類の1種又は2種 以上の存在下に、プロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイド等を開環重合させ て得られるランダム又はブロック共重合体等が挙げられる。

[0013]

また、ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール 、1、4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の存在下に、アジピン酸、セバシ ン酸、テレフタル酸等を重縮合させて得られる共重合体等が挙げられる。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

さらに、ポリブタジエン系ポリオール、ポリイソプレン系ポリオール及びそれらの水添 物等のポリオレフィン系ポリオールも好適である。

$[0\ 0\ 1\ 5]$

上記以外に、ビスフェノールA、ヒマシ油のラムエステル等のヒドロキシ基を2個以上 有する低分子活性水素化合物も使用できる。このような化合物としては、通常分子量が1 00~7,000で、1分子中のヒドロキシ基が2~4個のものが好ましく使用できる。

[0016]

ポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限 定されない。

具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネー ト(TDI)、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類の他、ヘキ サメチレンジイソシアネート(HDI)、リジンメチルエステルジイソシアネート等の脂 肪族ポリイソシアネート類、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソ シアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂環式 ポリイソシアネート類が挙げられる。これらの中では、毒性や価格面等からMDIの使用 が好ましい。

[0017]

オレフィン化合物 (B) としては、二重結合を少なくとも1個以上有するものであれば 特に制限されない。

具体的には、炭素数が好ましくは $6\sim30$ 、より好ましくは $6\sim18$ の α オレフィン(例えば、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、 1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等)や、炭素数が好ましくは $6\sim30$ 、より好まし くは18~24の内部オレフィン(例えば、2-オクタデセン、3-オクタデセン、4-オクタデセン、5ーオクタデセン、2ーエイコセン、3ーエイコセン、4ーエイコセン、 5-エイコセン等)が好ましい。ここで、内部オレフィンは、二重結合を末端以外に有す るオレフィン化合物のことである。内部オレフィンは、オレフィンの異性化反応等により 得ることができる。

[0018]

また、炭素数が好ましくは $12\sim60$ 、より好ましくは $12\sim36$ 、さらに好ましくは $20 \sim 30$ の、炭素数が好ましくは $6 \sim 30$ 、より好ましくは $6 \sim 18$ 、さらに好ましく は10~15で二重結合を少なくとも1個有するオレフィン化合物の二量体(例えば、2 ーブチルー1ーオクテン、2-ヘキシルー1-デセン、2-オクチルー1-ドデセン等) も好ましい。

二量体は、酸触媒や遷移金属を配位する有機金属触媒により製造することができる。

$[0\ 0\ 1\ 9\]$

また、ポリプロピレンオリゴマー、ポリブテンオリゴマーのようなポリオレフィン化合 物も使用できる。

[0020]

オレフィン化合物(B)の配合量は、ポリオール100重量部に対して、5重量部より 大きく400重量部より小さく、好ましくは10~200重量部、より好ましくは40~ 150重量部である。5重量部以下では、組成物が高粘度であり、作業性が極端に悪くな る。一方、400重量部以上では、硬化せず、ポリウレタン組成物とならない。

[0021]

本発明の組成物には、必要に応じて、目的とする物性を阻害しない範囲で、その他の添 加剤を加えることができる。添加剤の具体例としては、充填剤、揺変剤、硬化促進用触媒 、密着性付与剤、酸化防止剤、着色剤等が挙げられる。

[0022]

充填剤としては、具体的には、例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム(重質・軽質 出証特2005-3024234)、酸化カルシウム、ケイ砂、スレート砂粉、マイカ粉、アルミナ、ガラス粉末、亜鉛華 、二酸化チタン、カーボンブラック等の粒径1~500μmの無機重点剤やそれらを表面 処理した無機充填剤が挙げられる。これらのうち、経済性と取り扱い易さより、重質炭酸 カルシウムを配合することが好ましい。さらに好ましくは、炭酸カルシウムの含水率を0 . 1%以下に調整した重質炭酸カルシウムであることが好ましい。さらにこの重質炭酸カ ルシウムの1種又は粒径の異なるものを2種以上配合したものがより好ましい。

[0023]

揺変剤としては、具体的には、シリカ粉末、石綿粉等の無機揺変剤、有機ベントナイト 、ポリ塩化ビニル粉末、変性ポリエステルポリオール系の有機揺変剤等が挙げられる。中 でも、少量で揺変性付与効果の大きいシリカ粉末が好ましい。

[0024]

硬化促進用触媒としては、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、オクチル酸鉛等が 挙げられ、密着性付与剤としては、イソシアネートシラン、グリシジルシラン等のカップ リング剤等が挙げられる。

[0025]

さらに、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、スリップ剤 アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅 害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物等の流れ性改良剤、 ウェルド強度改良剤、天然油、合成油、ワックス等を用いることもできる。

[0026]

本発明の組成物は、射出成形、押出成形、カレンダー成形、コーティング、発泡、ラミ ネーション、紡糸、プレス、キャスト等の方法で各種成形品に成形することができる。

また、この組成物を、水、有機溶剤、水と有機溶剤の混合溶剤、二種類以上の有機溶剤 の混合溶剤に溶解、分散、エマルジョン化し、スプレー、刷け塗り、ロールコーティング 等で塗布し、1液型又は2液型の塗料、接着剤、コート剤、傷つき防止剤等に使用できる

【実施例】

[0027]

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。尚、表中の各項目の評価は、 以下のように行なった。

- (1) ポリウレタン硬化物の硬さ測定:JIS K7215-1986に則り、デューロ メータータイプAを用いて測定した。
- (2) ブリードアウトの有無:硬化物を濾紙上に置き、濾紙に可塑剤が付着しているか目 視確認することでブリードアウトの有無を評価した。
- (3) 粘度測定:プレポリマーを含む組成物の粘度を、B型回転粘度計を用いて測定した
- (4) 相溶性:プレポリマーを含む組成物を窒素封入したビンに入れ、1ヶ月までの外観 を確認し相溶性を確認した。このとき、相分離が認めらなかった場合を〇、相分離が認め られた場合を×と評価した。
- (5) NCO/OH当量比:ポリイソシアネートのNCO含量とポリオールのOH含量か ら計算した。

[0028]

実施例1

平均分子量2,800、水酸基価46.6(mg-KOH/g)の水酸基末端液状ポリ ブタジエン (出光石油化学製、商品名: Poly-bd R-45HT) 100重量部を 脱水処理後、液状変性MDI(MDI:4, 4'ージフェニルメタンジイソシアネート) (日本ポリウレタン工業製、商品名:ミリオネートMTL) 12.6重量部(NCO/O H当量比=1.05)、可塑剤として1-テトラデセン(出光石油化学製、商品名:リニ アレン14)50重量部、硬化触媒(ジブチル錫ジラウレート(DBTDL))0.05 重量部を混合して組成物を調製し、加熱プレス機で120℃、1時間プレス、その後70 ℃、15時間後養生し、ポリウレタン硬化物を得た。

[0029]

実施例2~4

可塑剤として、実施例2では1-ヘキサデセン(出光石油化学製、商品名:リニアレン 16)、実施例3では1-ヘキセンの二量体(出光石油化学製、商品名:アルキレン12 、純度95%以上)、実施例4では1-デセンの二量体(出光石油化学製、商品名:アル キレン20、純度95%以上)をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様に行ない硬化物 を得た。

[0030]

比較例1

可塑剤を添加しない以外は、実施例1と同様に行ない硬化物を得た。

[0031]

比較例2

液状変性MDI量を6.0重量部(NCO/OH当量比=0.5)とした以外は、実施 例1と同様に行なった。本比較例では、硬化物は得られなかった。

[0032]

比較例3

可塑剤量を400重量部とした以外は、実施例1と同様に行なった。本比較例では、硬 化物は得られなかった。

[0033]

実施例5

分子量3,000のポリプロピレングリコール(旭電化製、商品名:アデカポリエーテ ルG-3000)100重量部を脱水処理後、液状変性MDI15.5重量部(NCO/ 〇H当量比=1.05)、可塑剤として1-テトラデセン(出光石油化学製、商品名:リ ニアレン14)50重量部、硬化触媒(DBTDL)0.05重量部を混合して組成物を 調製し、70℃×24時間後養生し、ポリウレタン硬化物を得た。

[0034]

実施例6~8

可塑剤として、実施例6ではリニアレン16、実施例7ではアルキレン12、実施例8 ではアルキレン20をそれぞれ用いた以外は、実施例5と同様に行ない硬化物を得た。

[0035]

比較例4

可塑剤を添加しない以外は、実施例5と同様に行ない硬化物を得た。

[0036]

実施例1~8、比較例1~4の評価結果を表1及び2に示す。

尚、表中の可塑剤の割合は、ポリオール100重量部に対する割合である。

【表1】

		宇施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
		~#EV3 =	1000					コーアレン
		リニアレン	リーアレン リーアレン アルキレン	アルキレン	アルキレン	- 4	ノノノーへ	1111
	種類	17	1.6	12	20	ر و ف	1.4	14
に変え		1.7	2					
H FEE I	配合割合	50	20	50	20	0	20	400
	(田軍田)							
	硬度	40	32	43	5	22	1	
.,	~~							
	24hr	なし	なし	なし	なし	なし		
	1							
2	1 week	なし	なし	なし	なし	なし		_
ノートレ								
	4 week	なし	なし	なし	なし	なし	1	
					_		(, r
NC	NCO/OH	1.05	1.05	1. $05 1.05$	1.05	1.05	0. 2	1.00
; -								

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例4
			ノーナーン アルキーン アルキーン	アルオーン	アルキレン	
	14	フリメンソ	ノムノーへ	1477		ない
	種親	14	16	12	20	
可塑剤	₹					(
	配合割合 (無母類)	20	20	20	20	0
	(田田田)					
100	硬度	25	21	26	22	35
	24hr	なし	なし	なし	なし	ない
						4
1 	1 week	なし	なし	なっ	なし	ない
- ()					4	4
	4 week	なし	なし	なって	パン	くさ
						L
NC	NCO/OH	1.05	1.05	1.05	1.05	I. U5
						İ

[0037]

実施例 9~12

実施例1において、液状変性MDIの代わりに4,4'ージフェニルメタンジイソシア ネート(MDI)を24重量部(NCO/OH当量比=2.5)用い、表3に示す可塑剤 100重量部を添加し、窒素気流中、70 $\mathbb{C} \times 5$ 時間反応させてウレタンプレポリマーを 得た。

[0038]

実施例13~16

アデカポリエーテルP-3000 100重量部を脱水処理後、MDI20重量部(N CO/OH当量比=2.5)、表3に示す可塑剤100重量部を添加し、窒素気流中、7 0℃×5時間反応させてウレタンプレポリマーを得た。

[0039]

比較例 5

MDIを145重量部 (NCO/OH当量比=15) 用いた以外は、実施例9と同様に 行ないウレタンプレポリマーを得た。このプレポリマーは、リニアレン14との相溶性が 悪い(ウレタンプレポリマーとリニアレン14が分離する)ため、粘度が測定できなかっ た。

[0040]

比較例6

可塑剤量を5重量部とした以外は、実施例9と同様に行ないウレタンプレポリマーを得 た。このプレポリマーは、回転粘度計で測定できないぐらいの高粘度を示した。

[0041]

実施例9~16、比較例5~6の評価結果を表3に示す。

尚、表中の可塑剤の割合は、ポリオール100重量部に対する割合である。

【表3】

【産業上の利用可能性】

[0042]

本発明のポリウレタン組成物は、非発泡ポリウレタン樹脂の用途分野、例えば、接着剤 、塗料、防水剤、シーラント、保温材、保冷材、化粧品材料、シール材、磁気バインダー 、クッション材、レザー、フォーム、繊維等に好適に使用できる。特に好ましい用途は、 接着剤、塗料、防水剤、シーラントである。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物及びその成形品を提供する。 【解決手段】 (A)ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/ 〇H当量比が0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られるウレタン化 合物、及び(B) 二重結合を少なくとも1個有するオレフィン化合物を含み、オレフィン 化合物(B)の配合量が、ポリオール100重量部に対し、5重量部より大きく400重 量部より小さいポリウレタン組成物。

【選択図】 なし

ページ: 1/E

【書類名】

出願人名義変更届(一般承継)

【提出日】

平成16年10月22日

【あて先】

特許庁長官 小川 洋 殿

【事件の表示】

【出願番号】

特願2004-43973

【承継人】

【識別番号】

000183646

【氏名又は名称】

出光興產株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】

100086759

【弁理士】

【氏名又は名称】

渡辺 喜平

【提出物件の目録】

【物件名】

承継人であることを証する書面 1

【援用の表示】

特願2004-199675の出願人名義変更届に添付のものを

援用する。

【包括委任状番号】

0200131

特願2004-043973

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社

特願2004-043973

出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月 8日 新規登録

住 所 氏 名 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

出光興産株式会社